



TITLE:

固体の勢力状態に就いて, 特に結晶中の電子勵起に關聯して

AUTHOR(S):

仲田, 幸男

CITATION:

仲田, 幸男. 固体の勢力状態に就いて, 特に結晶中の電子勵起に關聯して . 物理化學の進歩 1938, 12(6): 219-244

ISSUE DATE:

1938-12

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46167>

RIGHT:

固體の勢力状態に就いて、特に結晶中の 電子勵起に關聯して

仲 田 幸 男

| | |
|---|--|
| <p>I 緒 言</p> <p>II 比熱の測定からエネルギー準位の導出</p> <p>III 磁氣の測定からエネルギー準位の導出</p> | <p>IV エネルギー準位の分光學的研究</p> <p>V 結晶による光の吸収機構、勵起状態の性質</p> <p>VI 過剩準位の神祕</p> <p>VII 結 論</p> |
|---|--|

[I] 緒 言

氣體の原子(分子、イオン)中の電子の勢力状態に就いては過去十數年の間に、分光學的方法に依つて可なり良く研究せられ、其等のエネルギー準位と其の物理的及び化學的性質との間の多くの關係が成立せられた。化學の大部分が固體又は溶液と關係してゐる以上、此等内部に於ける電子のエネルギー状態を知り、上述の關係を組立てる事は、化學者や物理學者に極めて興味のある事であるが、固體に就いては今迄あまり研究せられなかつた。

原子は一般に結合したる時は、其れが單獨の時と其のエネルギー準位を異にする。例へば¹⁾、 He_2 、 HgAr 、 Hg_2 のスペクトルは、此等が原子の時と較べて既に變化して、スペクトル線は幅が廣くなり帶の形となるのみなれども、此等は尙原子間の結合が弱いからであつて、 H_2 、 O_2 、 N_2 ... になると、單獨の原子のスペクトルとは根本的に異なるスペクトルを示す。此れは結合の際原子間に電子の交換が行はれ、所謂原子結合を生じて電子のエネルギー状態が甚だ變化するからである。

遊離の原子やイオンが結合して固體を形成する時にも、極めて少數の場合を除き一般には莫大な lattice field の爲め其の勢力状態を甚しく異にする。強磁性體の如く量子力學的交換力を生じて結合する時、又單なる電子瓦斯を生じて金屬結合をなす場合、それから以上程原子場の影響が強くなく、固體内の原子が未だ Russell-Saunders の Coupling (L-S-coupling) を保持しており、従つて原子力場(電場)の作用は其の遊離状態に於ける原子に攝動として取扱ひ得る場合がある。此の最後の場合が最も簡單であつて稀土類鹽類の結晶が此れに屬するが、上述の如き固體のエネルギー状態の研究には此れが最も好都合な材料を提供するのである²⁾。稀土類鹽類

結晶中の稀土類元素は三價のイオンの形で表の電子配置を取る。

| | K | L | M | N | O |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | | | | sp | d f |
| Ce | 2 | 8 | 18 | 1s | 1 8 |
| Pr | 2 | 8 | 18 | 2 | 2 8 |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| Cp | 2 | 8 | 18 | 14 | 8 |

即ち不飽和電子殻は 4f であつて、此れが外部の飽和の O-殻によつて保護されてゐるから、外部からの結晶電場の作用をあまり受けない爲め、* 此等イオンは遊離の時とあまりエネルギー状態を變化しない事が考へられる。事實 Hund³⁾ は氣體状態と同一と見做し basic electronic levels に就いて此等イオンの磁氣能率 ($\mu = g$

* 勿論内部の不飽和電子による外部への影響もあり現れないから、此の電子の變化は結晶の彈性振動に大した影響を與へない。此れは不飽和電子が外部にある MnO 、 Fe_2O_3 等と著しい對稱にある。此等に於ける此の電子の變化は結晶振動や、結晶形の變化をとみなす。

$\sqrt{J(J+1)}\beta$ を計算し、此れを室温に於ける此等結晶の帯磁率の測定値から求めた磁気能率と比較した。此れが第一表に示す如く S_m と E_u とを除き極めて良き一致を示した。

然れ共、低温になるにつれ結晶の格子振動が小となると結晶電場(磁場の作用は比較的小的)の

第 一 表

| イ オ ン | 4f | G.S. | fund. calc. $\mu = g\sqrt{J(J+1)}\beta$ | observed $\mu = 2.84\sqrt{\chi_M(T-\theta)}\beta$ |
|-------|----|--------------|--|--|
| La | 0 | 1S_0 | 0.00 | 反磁性 |
| Ce | 1 | $^2F_{5/2}$ | 2.54 | 2.5 |
| Pr | 2 | 3H_4 | 3.58 | 3.6 |
| Nd | 3 | $^4F_{3/2}$ | 3.62 | 3.7 |
| Eu | 4 | 5I_4 | 2.68 | — |
| Sm | 5 | $^6H_{5/2}$ | 0.84 | 1.5 |
| Gd | 6 | 7F_0 | 0.00 | 3.4 |
| Tb | 7 | $^8S_{7/2}$ | 7.94 | 7.9 |
| Dy | 8 | 7F_6 | 9.72 | 9.7 |
| Ho | 9 | $^6H_{13/2}$ | 10.65 | 10.5 |
| Er | 10 | 5I_8 | 10.61 | 10.5 |
| Tm | 11 | $^4I_{13/2}$ | 9.58 | 9.6 |
| Yb | 12 | 3I_6 | 7.56 | 7.3 |
| Lu | 13 | $^2F_{7/2}$ | 4.54 | 4.5 |
| Cp | 14 | 1S_0 | 0.00 | 反磁性 |

μ : 磁気能率 χ : 帯磁率 J : 全角運動量 g : ランデ Splitting factor, β : Bohr's magneton

影響が現れ最早氣體の時と勢力状態は等しくは無く、遊離イオンの各縮退準位 (degenerate level) が此の結晶力によつて數多の異なる準位に分裂する。そして温度に應じて、結晶中にボルツマンの分布法則に従つて、此等分裂した各エネルギー準位を取るイオンが生じて来る。此爲め固体のスペクトルは甚複雑であつて、其の吸収スペクトルは著しい數の線を含み、現今未だ皆てのエネルギー準位の決定は到底困難なる状態にある。かかる所謂 „Electronic activation“ に依つて複雑になつた結晶中のエネルギー準位を知る實驗的方法として、分光、磁氣、比熱の測定の方法がある。本紹介に於いては、稀土類鹽類の結晶に就いて此等の方法に依つて得られた結果を述べ、此の方面に於ける Bethe, Van Vleck, Penney & Schlapp, Kynch 等の量子力學的理論とを比較して見たいと思ふ。化學者に興味ありと思はれる部分を特に詳述して、他は省略又は簡単に記述するに止めた。

〔II〕 比熱の測定からエネルギー準位の導出

結晶を弾性振動體として導いた、Debye の理論比熱の式が實驗と良く合はず。多くの物質の異常比熱の原因は結晶中の Electronic activation による物と見られる。

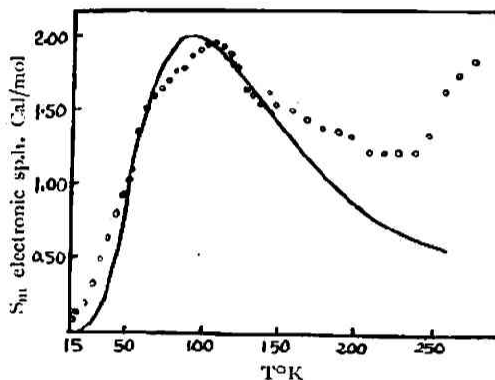
比熱の測定に依つて、結晶のエネルギー準位を知る方法は、次の通りである。⁴⁾ 先づ $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ と $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ と比較して見ると、格子振動による比熱は兩者等しい事が考へられる。それは兩者は isomorphous mixture を作るから結晶形に関する常數が大體等しいし、更に Einstein⁵⁾ の結晶中の振動體の振動數 ν に関する次の式からも明かである。

$$\nu = \frac{C}{\mu^{1/3} S^{1/3} K^{1/3}}$$

C: 原子の幾何学的配置に関する数, μ : reduced mass S: 密度, K: 壓縮率

Gd の方は S_m より S と μ は大きい K は小さいから結局 ν は兩者に於いて等しい.

且つ Gd 鹽は後述する磁氣測定や分光法によつて 10~300°K の間に於いては, thermal electronic activation を起さない事が知られており, 従つて結晶中の Gd^{3+} は全部 basic state $^6S_{7/2}$ を取つており, 然かも S-state は Bethe の定理によると, 結晶電場によつては分裂しないから, Gd 鹽は純粹に格子振動による比熱のみを現はす, 若し今 S_m 鹽の比熱が Gd の比熱と差があるならば, 其の相異は S_m^{3+} の電子振動による比熱を示してゐる事になる. かくして S_m 鹽中の Electronic activation を知る事が出来る. 第一圖には S_m と Gd^{10} の比熱の差を示したものである. 此の電子比熱曲線の分析によつてイオンのエネルギー準位を誘導する事も出来るが, $S_m_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ は吸収スペクトルによつて(後述)其の基底状態が, 0, 160, 188, 225 cm^{-1} の4つの水準に Splitting してゐる事が解つてゐるから⁹⁾, 此れと比較すればよい.



第一圖

$$\frac{dE}{dT} = \frac{N^2}{RT^2} \left[\frac{\sum \varepsilon^2 p e^{-\varepsilon/RT}}{\sum p e^{-\varepsilon/RT}} - \left(\frac{\sum \varepsilon p e^{-\varepsilon/RT}}{\sum p e^{-\varepsilon/RT}} \right)^2 \right] \quad \text{----- (1)}$$

(1)式は分光學的數値から物質のエネルギー準位に対する比熱を求める式で⁷⁾, 左邊が比熱で p は統計的重量, ε は問題の状態のエネルギーである. 今多重項の各線の p を等しいと假定し, 0, 160, 188, 225 cm^{-1} を(1)式に入れ比熱を計算すると, 圖の實線の如くなり, 實驗値(○印)と 150°K 位迄良く一致する. 即ち結晶中では S_m^{3+} の基底状態が4本に Splitting してゐる事が解る. 150°K より高温に於ては, basic state 以外の準位, 即ち S_m^{3+} の $^6H_{5/2, 7/2, 9/2, \dots, 13/2}$ の内 $^6H_{7/2}$ 状態のイオンが高温になるにつれ出来, 此れが $^6H_{5/2}$ と同様 Splitting してゐるとすれば良く説明が付く. $^6H_{7/2}$ は $^6H_{5/2}$ から 1000 cm^{-1} 程あるが, (1)の比熱式に入れて見ると, 第二表の如くなり, 第一圖の實線値にこれを補正すると, 測定値と近づいて来るのである. 従つて, 高温になると basic state の $^6H_{5/2}$ 以外に $^6H_{7/2}$ も比熱に寄與するらしい⁹⁾. かく比熱の測定はスペクトルから得た basic multiplet の4本のエネルギー準位を支持すると共に, 又(1)式の使用の可能から結晶中の電子の勢力状態の分布がボルツマンの統計定理に従つてゐる事が解る.

更らに Kramers の量子定理によると¹²⁾, 奇數個の電子を持つ状態の多重項は少くとも二重縮退をしており結晶電場によつて完全に縮退を退く事が出来ない. 電場によつて Splitting し

* 吸収スペクトルは選擇律によつて禁止せられる準位があるが, かかる禁止準位と雖, 比熱には現れるから此の比較は何時も出来る物ではない.

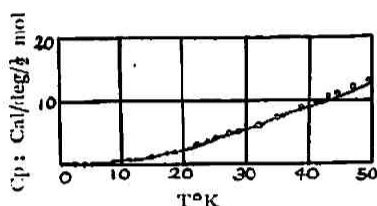
第二表

| 温度 °K | 比熱 $\sigma=34$ | $\sigma=33$ |
|-------|----------------|-------------|
| 0 | 0.00 | 0.00 |
| 170 | 0.06 | .03 |
| 205 | .17 | .08 |
| 240 | .31 | .18 |
| 293 | .57 | .38 |
| 400 | 1.04 | .83 |

 σ =Screening constant

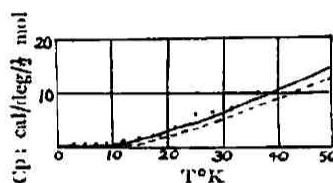
熱式 (1) によつて計算すると, イオンの磁気相互作用による二つの最低の電子状態間の間隔は,

た準位は更にイオンの磁氣的相互作用によつて分裂し得るのである. かかる磁場による Splitting levels は其の間隔が甚だ狭いから出来るだけ低温に於いて比熱を測定すると認め得る可能性がある. そこで 15°K から 2.6°K の間で $S_{m}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (59個電子), $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (57個電子)の比熱を測定して見ると⁽¹⁰⁾, 第二, 三図となる. 図から解る如く, かかる低温に於いては格子振動による比熱の簡易式 $C_p = 0.0003 \cdot 10 T^3$ に良く一致する. 此の値から比



第二圖

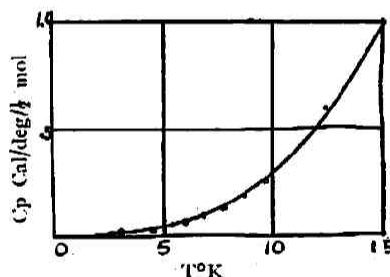
・印: 測定比熱 ○印: 測定比熱
曲線: $C_p = kT^3$



第四圖

・印: 測定比熱, 實線: 理論比熱
(分光数値から得たもの) 点線:
格子比熱 ($C_p = kT^3$)

1 cm^{-1} より小でなければならぬ事になる. 尚第四圖に $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の 3°~40°K の比熱を示してあるが, 明かに electronic activation による比熱を認め得る. S_{m} の時と同様にスペク



第三圖

・印: $S_{m}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
○印: $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
曲線: $C_p = kT^3$

トルから求めた⁽¹¹⁾ basic multiplet 0, 77, 260 cm^{-1} と $p = 2, 4, 4$ を式 (1) に入れて比熱を計算すると, 實驗値と良く一致する. 然し 40°K 迄では 260 cm^{-1} を入れなくとも大して差がないから, 比熱の測定は 77 cm^{-1} -level のみの存在を証明したのみである. 比熱の測定による方法* は未だ Ahlberg-派の以上の研究以外には行はれてゐない.

[III] 磁氣の測定からエネルギー準位の導出

遊離の1個の原子の持つ磁氣能率は Hund⁽¹²⁾ によれば,

次の式によつて示される.

$$\mu = g \cdot \sqrt{J(J+1)} \beta \quad (2)$$

Curie-Langevin の定理を用ひ帯磁率で示すと⁽¹⁴⁾,

$$\chi = \frac{\beta^2 g^2 J(J+1)}{3kT} \quad (3)$$

茲に, J ⁽¹⁵⁾ は原子の全角運動量であつて, 電子のスピンと軌道による運動量をベクトル合成 ($L+S$) した物である. g は Lande's splitting factor であつて廻轉磁氣效果又は次の式から分光

* 此の方法は Van Vleck が疑問を持つてゐる, 此れに就いては後で述べる.

學の數値から求め得る.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g は J と μ が比例しない爲めにかかる係数である. 量子力学によれば, 全角運動量 J は一つの原子系の運動の恒数であつて, 一定のエネルギーを持つ原子には一定の J の値を持つ, J が若し變化すれば, 其れは其の原子の勢力状態が變化した事であつて, 電子が飛躍又は再分配した事を意味する. かくて(3)式により, χ の變化を實驗的に求める事によつて原子の内部の電子の變化を知り得るのである. (3)式は原子が1つの電子状態を取る時の式であるが, Van Vleck⁽⁶⁾ は原子が2つ以上の電子状態を取り混合せる場合は第二次のゼーマン項 (a) を更に附加せなければならない事を量子力学考察から導いた.

$$\chi = \frac{\beta^2}{3kT} g^2 J(J+1) + a \dots \dots \dots (4)$$

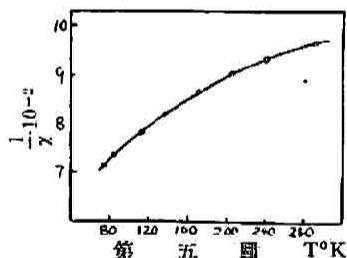
ゼーマン項 a は角運動量に垂直の方向の磁気能率の成分であつて, 温度に無関係である.

$$a = \frac{\beta^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{h\nu(J+1; J)} + \frac{F(J)}{h\nu(J; J-1)} \right]$$

$$F(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2] [J - (S-L)^2]$$

(4)式は氣體原子の帯磁率に就いて最も一般式なのである.

次ぎに實驗結果を述べると, 先づ $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ は Onnes & Jackson の測定によると $14^\circ K$ の低温迄 Curie の法則 ($\chi = C/T$) に良く合うので, Gd^{+++} は結晶力によつて變化されず, 氣體状態と同様に此のイオンは全部 $^6S_{7/2}$ の状態にある物と見られる. 次は S_m であるが, $S_m: (SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ は Curie の法則に合はず, S_m^{+++} の基底状態の $^6H_{5/2}$ のみでは(3)の Hund の式は實驗と合はない. 電子異性體の存在と結晶力の影響によるものと考へられる. (第五圖) Freed⁽⁷⁾ は $^6H_{5/2}$ より少し高いエネルギーのイオンが結晶中にある事を假定したが, Spedding⁽⁸⁾ は稀土類イオンが勵起されると, $4f$ -電子の1部は $5s, 5p$ の完成殻を越へ, $5d, 5f, 5g$ 軌道に飛躍するものとし, 残りの $4f$ 電子は此等の軌道と強く結合 (此の軌道は結晶電場と強く結合す) してゐる爲め帯磁率に關與せず, 唯勵起電子のスピンのみが此れに關與するものとし, 第一勵起水準として $(^6I_4 \cdot g)_{15/2}$ を取つて Curie 恒数 C_1 を計算した.



$$C_0 = \frac{N}{3k} J(J+1) g^2 \beta^2 = \frac{\left(\frac{2}{7}\right)^2 \frac{5}{2} \times \frac{7}{2}}{(2.838)^2} = 0.08867 \dots \dots \dots ^6H_{5/2}$$

$$C_1 = \frac{2^2 \left(\frac{1}{2} \times \frac{3}{2}\right)}{(2.838)^2} = 0.3724$$

帯磁率 χ は $^6H_{5/2}$ と $(^6I_4 \cdot g)$ の兩水準の混合せるものとすれば,

$$\frac{C_0 N_0}{T + d_1} + \frac{C_1 (1 - N_0)}{T + d_2} = \chi \quad (N_0: ^6H_{5/2} \text{ 水準にあるイオンの\%})$$

* 此の際 Van Vleck のゼーマン項 a は兩單位が異なる多重項に屬し且つ可なり分離してゐるから省略できる.

Δ は $N_0=100\%$ の時 curie 点となるもので今 $\Delta=2^\circ\text{K}$ とし, N_0 は次の式で計算される,

$$\frac{1-N_0}{N_0} = \frac{S_1 \cdot e^{-\frac{h\Delta\nu}{kT}}}{S_0(1)} \quad S: \text{統計的重量}$$

今第五圖の χ の 1 つの値から $\Delta\nu$ を求めると, 195 cm^{-1} となり, 此の値を用い, 曲線上の他の点を計算すると第三表の如く 150°K 位迄は良く實驗と一致する. 若し又勵起準位として, $((^5\text{I}_4 \cdot f)_7)_{15/2, 13/2}$, $((^3\text{I}_4 \cdot d)_6)_{13/2, 11/2}$, 或は $((^5\text{I}_4 \cdot g)_7)_{15/2, 13/2}$, $((^3\text{I}_4 \cdot g)_6)_{13/2, 11/2}$ を取るも, $\Delta\nu$ は $((^5\text{I}_4 \cdot g)_8)_{17/2}$ の數百 cm^{-1} 以内にある. 今 $((^5\text{I}_4 \cdot f)_7)_{15/2, 13/2}$ を取ると, $\Delta\nu=165\text{ cm}^{-1}$ となる. 此れは前述の比熱の所で得た 160 cm^{-1} と一致する. 以上によつて 150°K 迄に $^6\text{H}_{7/2}$ 以外に

第 三 表
 $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の帶磁率

| $T^\circ\text{K}$ | N_0 | N_1 | $N_0 C_0$ | $N_1 C_1$ | 計算 $\chi \cdot 10^6$ | 實驗 $\chi \cdot 10^6$ |
|-------------------|--------|--------|-----------|-----------|----------------------|----------------------|
| 73.8 | 0.9359 | 0.0641 | 830 | 239 | 1410 | 1402 |
| 80 | 0.9159 | .0841 | 813 | 313 | 1373 | 1375 |
| 90 | .8808 | .1192 | 781 | 444 | 1332 | 1338 |
| 100 | .8443 | .1557 | 749 | 580 | 1303 | 1308 |
| 120 | .7716 | .2284 | 684 | 851 | 1200 | 1254 |
| 140 | .7096 | .2904 | 629 | 1081 | 1205 | 1206 |
| 160 | .6558 | .3442 | 581 | 1282 | 1150 | 1171 |
| 180 | .6107 | .3893 | 542 | 1450 | 1094 | 1140 |
| 200 | .5734 | .4266 | 508 | 1589 | 1038 | 1119 |
| 250 | .5042 | .4958 | 447 | 1846 | 910 | 1065 |
| 300 | .4573 | .5422 | 406 | 2019 | 803 | 1035 |

$$^6\text{I}_{13/2} + ((^5\text{I}_4 \cdot g)_8)_{15/2, 13/2} \quad \Delta\nu=165\text{ cm}^{-1}$$

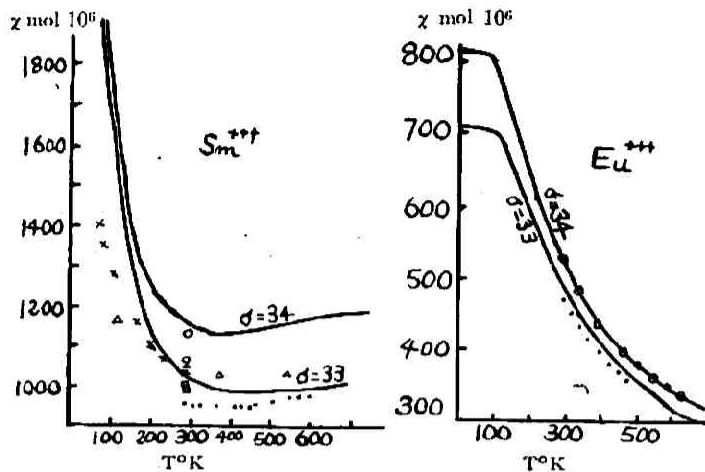
$4f^6 5g$, $4f^6 5f$, $4f^6 5d$, の構造の勵起電子状態をとつた所謂電子異性體が結晶中に存する事が解る. 以上は Spedding の説明なれども, 後の分光學的方法の所で, 此の勵起状態の電子構造に就て Van Vleck の此れと異なる考へと共に更に述べたい.

150°K から高温では比熱の時と同様 $^6\text{H}_{7/2}$ 状態を取るイオンが生ずる爲めである. $\Delta J = 5/2 - 7/2 = 932\text{ cm}^{-1}$ で熱エネルギー kT によつて與へ得る大きさである. $^6\text{H}_{7/2}$ を考量し(4)の Van Vleck の式の α を求め, $J = \frac{5}{2}$ と $\frac{7}{2}$ の間にボルツマンの分布則を適用して, (5)式から χ を計算すれば, 實驗と (第六圖)良く一致する¹⁰⁾.

$$\chi = \frac{\sum \{g^2 g' J(J+1)/3kT + \alpha(J)\} (2J+1) e^{-\epsilon_J/kT}}{\sum (2J+1) e^{-\epsilon_J/kT}} \dots\dots\dots (5)$$

Eu^{+++} も Sm^{+++} と同様, 基底状態 $^7\text{F}_0$ 以外に $^7\text{F}_1$ (255 cm^{-1}) 及び $^7\text{F}_2$ を考へに入れると, 實驗の帶磁率を説明し得る. 但し低温に於いては 勵起状態 $^7\text{F}_{1,2}$ が無くなり, 最深項 $^7\text{F}_0$ のみになると, 此の水準が $J=0$ であつて縮退してゐない爲め, 磁場に於いて分裂し得ず, 圖の如く低温になると, 漸次 χ が T に對し恒數となる.

Pr と Nd イオンは多重項間の距離が可なり大きい爲め ($\text{Pr}: ^3\text{H}_{4-5}\text{ cm}^{-1}=2100\text{ cm}^{-1}$) ($\text{Nd}: ^4\text{K}_{9/2-11/2}=1800\text{ cm}^{-1}$) 熱エネルギーによつて勵起状態を取る事なく, 70°K より室温迄 Curie-Weiss ($\chi = C/(T + \Delta)$) の式が良く一致するから, 此等イオンは全部 basic state を取るものと見ら



第六圖

x, O, ●, △, □印は各測定者の値

れる。然し 70°K より低温になると Curie-Weiss の式から逸背をする。此れは基底状態が結晶電場によつて、数多の勢力準位に Splitting する爲めである。Penney & Schlapp²⁰⁾ は Van Vleck の常磁性定理²¹⁾と、Bethe の結晶電場による項分裂(スタルク効果)の定理²²⁾を應用して、此の問題に見事な解決を與へた。

氏等は金属イオンを取り囲む原子の電場のポテンシャル V は、原点としてイオンの廻りに坐標の Taylor Series に展開できるものとし、且つ稀土類鹽類の場合は此の中で cubic sym-

$$V = \text{const.} + (Ax^2 + Bxy + \dots) + (Cx^4 + Dy^4 + \dots) + Gx^2y^2 + \dots + Kx^3y + \dots + \dots$$

metry の電場が最も優勢であるとし、此れのみを取つてポテンシャルとして (6)式を用ゐた。

$$V = D (x^4 + y^4 + z^4) \dots \dots \dots (6)$$

Bethe の定理を應用して、此の電場による 分裂 を計算し、更に磁場が存在する場合此等 Splitting levels の縮退の除去による各エネルギー水準が帯磁率に關與するものとし、次の帯磁率の式から χ を計算した。

$$\chi = -\frac{N}{H} \sum \frac{\partial W}{\partial H} e^{-W/RT} / \sum e^{-W/RT} \dots \dots \dots (7)$$

W: エネルギー水準, H: 磁場

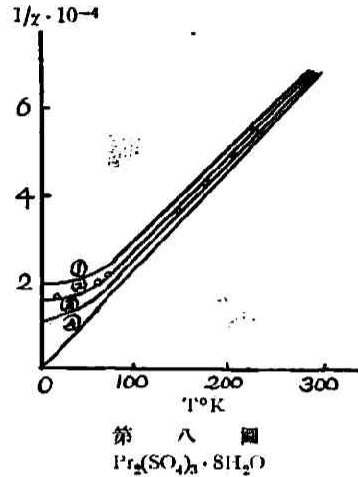
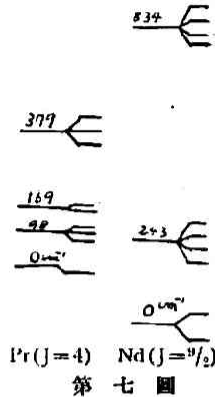
先づ Pr に就いて計算したる式は

$$\chi = (2Ng^2\beta^2/a) [53e^{13\mu}/5760 + e^{-2\mu}/30 - 61e^{-7\mu}/2688 - 5e^{-14\mu}/252 + \mu(25e^{13\mu} + e^{-7\mu})/192] \div (3e^{13\mu} + 2e^{-2\mu} + 3e^{-7\mu} + e^{-14\mu})$$

茲に $\mu = 48a/kT$, $a = pD$ であつて、p は $\sum (x^4 + y^4 + z^4)$ のマトリックス要素の係数である。D 或は a は實驗に合ふ様に定めなければならぬ Parameter である。絶対零度の χ_0 を實驗値から求めると。

$$\chi_0 = -10 \text{ Ng}^2 \beta^2 / a \quad (\beta: \text{ボーアマグネトン})$$

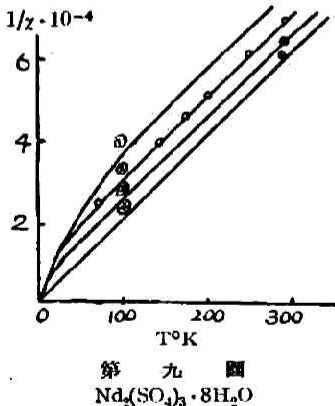
式から $a = -0.293 \text{ cm}^{-1}$ となり, 全 Splitting の間隔 389 cm^{-1} に相当してゐる. χ_0 として Gorter & de Haas の値を用ゐた. 第八圖の曲線の②が上記の理論式であつて, ○印は Gorter



& de Haas の實驗値で甚だ良く一致してゐる. 然し a の値の如何んにより曲線は可なり違つてくる. ①③④ は $a = -0.37 \text{ cm}^{-1}$, -0.30 cm^{-1} , 0 cm^{-1} であつて, ④は Hund の式 (3) を示してゐる. Nd に就いては

$$\begin{aligned} \chi = & (2g^2 \beta^2 N/A) [0.1483 e^{19.59\mu} + 0.2396 e^{-9.11\mu} - 0.3879 e^{-20.96\mu}] \\ & + \mu [6.065 e^{19.59\mu} + 4.031 e^{-9.11\mu} + 1.680 e^{-20.96\mu}] \\ & \div [2 e^{19.59\mu} + 2 e^{-9.11\mu} + e^{-20.96\mu}] \end{aligned}$$

$\mu = A/kT$ $A = -20.6 \text{ cm}^{-1}$ ($a = -0.458 \text{ cm}^{-1}$) となり, 全 Splitting level の間隔 834 cm^{-1} に相當する. 此れも Gorter & de Haas の實驗値と良く一致する (第九圖). (第七圖) は結晶電場による Splitting の様様 (左側) を磁場による縮退の除去と (右側) 共に示した. 各準位間の間隔は即ち 帯磁率の測定によつて得たものである. Pr と Nd の χ の曲線が互に反對に曲つてゐるのは, Pr の最深項の不縮退によるものである. A. Frank⁶⁾ は此の理論を應用して, 前述の S_m と E_u の帯磁率—温度曲線を結晶電場の影響を考量して兎事に説明してゐる. 但し此の際 Spedding の低いエナジーの電子異性體の存在を假定せず, ${}^6\text{H}_{5/2, 7/2}$ (S_m), ${}^7\text{F}_{0,1,2}$ (E_u) を考量したのみであつた.



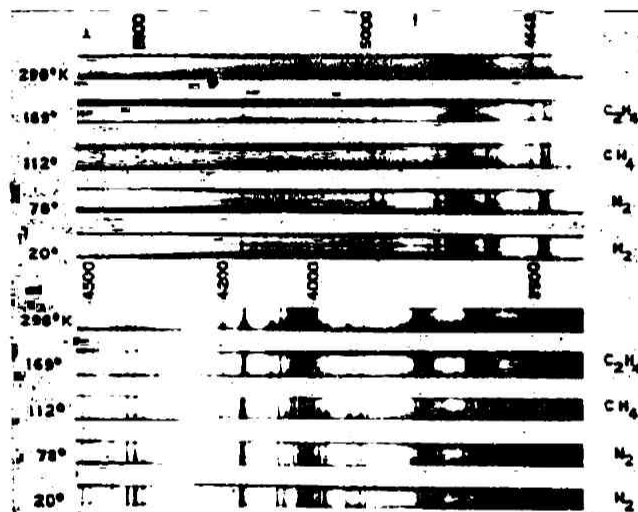
[IV] エナジー準位の分光學的研究

此の方法が最も詳細にエナジー準位を教へるものであり, 比熱磁氣の測定は重要な補助手段の感がある.

此の方法は固体の吸収スペクトルを検するにある, 多くの稀土類鹽類が着色せる如く (Gd 鹽

のみは無色), 此れは可視部から紫外部に吸収があり, 然かも陰根を變じてもスペクトルに大差無い事から, 此の吸収は陽根の稀土類イオンによるものである事が解る. 陰根の吸収は大低更に短波長の 2700\AA 位にあるから, 3500\AA 位から可視部の吸収スペクトルは今問題の金属イオンの吸収である. 又重金属に關する X 線の測定値を稀土類イオンに迄延長すると, $4f$ 電子殻の電子を 1 個取り除くに要するエネルギー*は水晶を通過する光の振動数に相當してゐる. 従つて結晶中の electronic actiation に相當する振動数は可視部にある事は當然である. 緒言に於いて述べた如く稀土類イオンは結晶中に於いても, 氣態の如く格子場の作用をあまり受けないから, スペクトルは主として線スペクトルから成る事が想像される.

第十圖⁽²⁾ は固体 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトルで, 線, 多重線, 帯, 連続吸収の所がある.



第 十 圖

$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の吸収(結晶): $\lambda 4648$ 及 $\lambda 4200$ は顯著な高温型の吸収線.

先づ線, 多重線の中心は温度下降と共に赤の方に移動し, 多重線内の各線の間隔が大となる. 此れは Spedding & Bear は温度下降と共に結晶が収縮し原子間の距離が近づく爲め, 結晶電場の作用が大となる. 且つ此の影響が, 高い勵起準位に低い基底準位より, より大なる爲めであるとしてゐる. 次は線の幅であるが, 液體水素の温度に就いて見ると, 次の 3 つの群からなる.

- (1) 狭い多重線からなる廣い鋭い線
- (2) 一重の細い鋭い線, 数は比較的少
- (3) 多重線から成立つ狭い朦朧帶

温度が上昇すると, 皆この此等の線は幅が廣くなり, 端が朦朧となり, 室温位になると, 大低の多重線は廣い朦朧帶となつてしまふ. かかる事實は多重線が電場によつて出来てゐるとすれば, 良く説明される. 甚しい低温では原子の振動がないから, スペクトル寫眞撮影中金属イオンは常に一定の電場の作用を受けるが, 高温になると原子の振動がおこり, 電場の強さが寫眞

* $5s$ 電子を取り出すには 45 ボルト, $5p$ 電子を引離すには 34 ボルトのエネルギーを必要とし, $4f$ 電子は此れより小なるはエネルギーで引離し得る筈である. Urey & Ruark, Atoms, Molecules & Quanta, (1930).

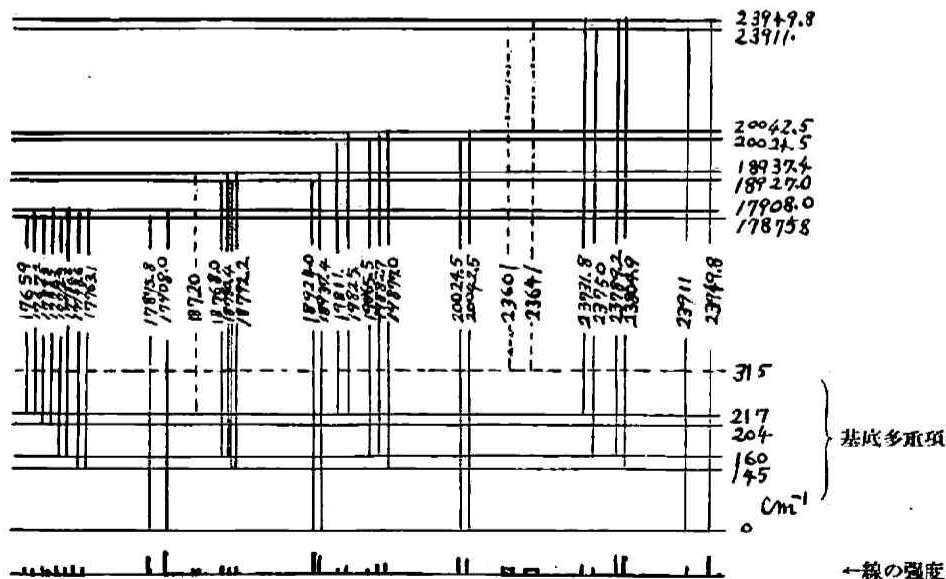
露出中絶えず変化するから、或る時は多重線の間隔が狭くなり、他の時は廣くなる。かかる平均が寫眞に記録されるから、線は分散して帯となるのである。次は各線の強さに關する温度の影響である。此れは3つの群に分ち得る。

(1) 温度下降と共に強さが増加するもの、low temperature lines (l) と稱す、何時も現れる大群で、更に2つの群に分つ事が出来る。線が紫及び紫外部にあつて、強さの變化の小なるものと 6000 と 4320 Å の間にあつて温度と共に強さが著しく變るもの也。

(2) 多くの弱い線が多重線の紫側にある。液体水素の温度で弱く、温度が上ると急に消える。

(3) 各多重線の赤側にある線群、此れは 20°K では存しないが高温になると出現する。此れは high temperature lines (h) と稱せられる。

先づ以上の(1)群の線は基底と勵起状態間の轉移によるものである。(2)群も同様であるが轉移の確率が小さいらしい。(3)群は基底準位の近傍に電場によつて Splitting して生じた準位と、(1)群を生ぜしめると同じ勵起準位との間の轉移によるものである。Splitting levels は 160, 210, 300 cm^{-1} にある事が解る(此の求め方は後に述べる)。温度が高くなると、基底準位にあるイオンの一部はボルツマンの法則によつて、より高い Splitting levels を取るやうになる。(3)群の線が高温になると出現し低温で消えるのは、此れが爲めである。高温になると高いエネルギー状態を取るものが多くなる結果、基底準位のイオンの数は減少し、従つて(1)群の線は強さが減少する。線の強さは又轉移の確率にもよる。此の確率は固体の場合温度に全く無關係ではない。(1)群の 6000 から 4320 Å の間の線の強さの著しい減少は此れが爲めであらう。(1)群の紫から紫外部にある強さがあまり變化しないのは、あまり吸収が強い爲め若干の線や帯は光が結晶を通過する迄に完全に吸収されてしまふ。其の爲め強さの變化が現れない。更に強さの著しい減少の原因は前述の高温に於ける結晶場の動搖性によるものであらう。



第十圖

固体 $\text{S}_m\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の一部エネルギー準位

かかる条件下では格子と電子の軌道の Coupling 或は電子の軌道とスピンの能率の間の Coupling は特に勵起状態に於いて、破れる可能性がある。此等準位の多くはかくて多原子分子に於けると同様不安定となる。かかる不安定な準位に飛躍する電子は明瞭に量子化されない。従つて連続吸収を示す。かくて得られたスペクトルから $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のエネルギー階段圖を書く事が出来る。第十一圖に線の強さと共に此れを示した。

次には $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ²⁰⁾ に就いて述べん、磁氣測定の中で述べた如く、Penney と Schlapp の量子理論がある。Gorter & de Haas の帶磁率の1つの値から此の理論によると、基底準位は $0.243, 834\text{ cm}^{-1}$ に分裂してゐる事になり Gorter & de Haas の帶磁率—溫度曲線と甚だ良く一致した、然し此の理論は Spedding, Hamlin & Nutting の指摘せる如く、未だ次の點で全く完全ではない。

(1) 稀土類の硫酸鹽 ($\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) は Ce を除き他の皆は結晶學及化學的に甚だ類似しており、従つて格子構造は皆等しい筈で、結晶場の作用が皆等しいと考へられるが、事實は電場の恒數 D は Nd^{3+} は Pr^{3+} より3.9倍大でないと實驗と合はない。

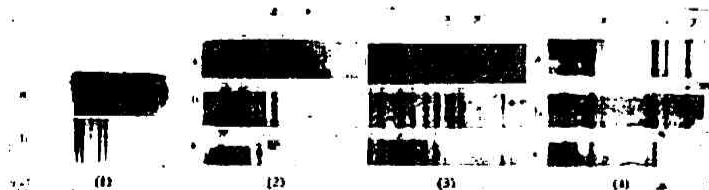
(2) Er は Nd と大體稀土類元素列の中で性質の等しい位置にあり兩者共に ^4I の状態をとる。然るに Nd は Curie の法則から甚だ變化してゐるが、Er は de Haas, Wierma & Capel の測定によると、 $14^\circ \sim 285^\circ\text{K}$ に於て Curie の法則に合ふ、Nd に合致する上記の理論は Er に合ふ事は考へられない。²⁰⁾

(3) Sm^{3+} は Cubic field によつて2或は3本に $^6\text{H}_{5/2}$ が Splitting する筈也。然るに分光學的には少くとも4本を觀測してゐるのである。²⁰⁾

(4) 理論では Cubic Symmetry の電場を假定せるが、結晶學的には monoclinic であつて Cubic Symmetry より、より小なる事が考へられる。然し理論に於て rhombic Symmetry を用ゐても實驗と合はなかつた。従つて稀土類イオンの廻りの電場は SO_4 イオンによつて歪められない八面體の各角に位置する酸素原子の展開状態によつてのみ決定せられる。

かかる見地から $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の勢力状態を分光學的に檢する事は甚だ興味がある。第四表は實驗結果である。

先づ此等測定値から、基底準位の近くにある勵起準位を決定するには、二方法がある。一方方法は吸収の強さは低位にある吸収イオンの數に比例する事實を利用したもので、勵起状態のイオンの數はボルツマンの法則に従つて溫度下降と共に、急に減少する。かかる勵起状態から發起する線は溫度下降と共に急に消え去る。此の消失の溫度から大體基底と勵起状態との間の間隔を計算する事が出来る。此れは十二圖に例示してある。第二方法は二つの低位の準位から發



第十二圖

- (1) $16,000\text{ cm}^{-1}$ 多重項, プリズム分光器 a, $300.6, 78^\circ\text{K}$ (2) $19,000\text{ cm}^{-1}$ 多重項, 格子分光器
(3) $21,000\text{ cm}^{-1}$ 多重項, 格子分光器. (4) $23,300\text{ cm}^{-1}$ 多重項, 格子分光器, a, 169°K , 178°K
c 20°K ; x, 77 cm^{-1} 準位, y, 260 cm^{-1} 準位.

第 四 表

固体 $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の吸収線の振動数

| 20°K | | | 78°K | | 169°K | | 298°K | | |
|-----------|-------------|------|----------|-------|----------|------|----------|------|------|
| Angstroms | Wave Number | Int. | W.N. | Int. | W.N. | Int. | W.N. | Int. | Type |
| 6838.4 | 14,619. | 3d | 14,622. | 6wd | | | | | h |
| | | | 14,658. | 3wd | | | | | h |
| 6801.9 | 14,697. | 6d | 14,700. | 6d | 14,702. | 3d | | | l |
| 6784.9 | 14,735. | 6d | 14,737. | 6d | 14,741. | 4wd | | | l |
| 6765.8 | 14,776. | 6d | 14,778. | 6d | 14,780. | 4wd | | | |
| 6747.7 | 14,816. | 5d | 14,817. | 6d | 14,820. | 4wd | | | |
| | | | 14,873./ | | 14,875./ | | | | |
| 6713.4 | 14,891. | 4vwd | 14,892./ | 6vwd | 14,894./ | 4vwd | | | |
| | | | 14,910./ | | 14,917./ | | | | |
| | | | | | | | 15,661. | 0vd | h |
| | | | | | | | 15,694. | 0vd | h |
| | | | | | | | 15,726./ | | |
| | | | | | | | 15,762. | 0vwd | |
| | | | | | | | 15,809./ | | |
| | | | 15,825. | 0d | | | | | h |
| | | | 15,853. | 2d | 15,853. | 0d | 15,841. | 0vfd | h |
| | | | 15,880. | 3d | 15,881. | 0d | 15,877. | 0vfd | h |
| 6287.6 | 15,900. | 6s | 15,901. | 5s | 15,902. | 0d | | | l |
| 6276.6 | 15,928. | 9s | 15,928. | 9s | 15,928. | 6d | 15,923. | | l |
| 6265.6 | 15,956. | 9s | 15,956. | 9s | 15,956. | 6d | 15,960. | | l |
| | | | 15,974.7 | 0d | | | | | |
| | | | 15,985. | 0d | | | | | h |
| 6248.9 | 15,998. | 5d | 15,998. | 6d | 15,998. | 2vd | 15,994. | | |
| 6234.4 | 16,036. | 8d | 16,036. | 9d | 16,035. | 6d | 16,037. | | |
| 6224.9 | 16,060. | 7d | 16,060. | 8d | 16,058. | 4d | 16,059. | | l |
| | | | 18,055. | 1d | | | | | h |
| 5514.0 | 18,131. | 5d | 18,129. | 3d | 18,131. | 6d | | | l |
| 5508.9 | 18,147. | 1d | 18,148. | 1d | | | | | h |
| | | | 18,178. | 0vd | | | | | |
| 5491.3 | 18,206. | 2d | 18,205. | 2d | 18,205. | 0d | | | |
| 5486.4 | 18,222. | 2d | 18,225. | 0d | | | | | |
| 5475.1 | 18,259. | 3s | 18,259. | 2d | 18,260. | 0d | | | |
| 5470.1 | 18,276. | 2d | 18,276. | 0d | | | | | |
| | | | 18,304. | 0d | | | | | h |
| 5454.0 | 18,330. | 2d | 18,333. | 2d | | | | | |
| 5437.5 | 18,386. | 1d | 18,385. | 1d | 18,382. | 0d | | | |
| 5409.7 | 18,480. | 1d | 18,480. | 1d | | | | | |
| | | | 18,484. | 2d | | | | | |
| 5404.4 | 18,498. | 1d | 18,498. | 2d | 18,490. | 0d | | | |
| 5389.6 | 18,549. | 0d | 18,553. | 1d | 18,546. | 0d | | | |
| 5373.3 | 18,605. | 0d | 18,610. | 0d | 18,614. | 0d | | | |
| | | | 18,720. | 0d | 18,721. | 2d | | | |
| | | | 18,760. | 2wd | 18,761. | 3wd | 18,685./ | | h |
| | | | | | 18,786./ | | | | |
| | | | 18,805. | 2wd | 18,801. | 4vwd | | | h |
| | | | | | 18,818./ | | | | |
| | | | | | 18,830./ | | | | |
| | | | 18,845. | 0wd | 18,856. | 2vwd | | | |
| | | | | | 18,884./ | | | | |
| | | | 18,907. | 0s | 18,900. | 1d | | | h |
| | | | | | 18,925./ | | | | |
| 5277.3 | 18,944. | 6s | 18,946. | 10d | 18,947. | 3vwd | | | h |
| | | | | | 18,961./ | | | | |
| | | | | | 18,980./ | | | | |
| 5262.9 | 18,996. | 6vs | 18,996. | 10wd | 18,997. | 2vwd | | | h |
| | | | | | 19,014./ | | | | |
| | | | | | 19,020./ | | | | |
| 5255.9 | 19,021. | 3ws | 19,025. | 10wd | 19,030. | 2wd | | | |
| | | | | | 19,040./ | | | | |
| 5243.7/ | 19,065./ | | 19,057./ | | 19,052./ | | | | |
| 5242.1/ | 19,070./ | 7vwd | 19,085./ | 10vwd | 19,082./ | 2vwd | | | |
| 5237.8/ | 19,087./ | | 19,113./ | | 19,123./ | | | | |

| | | | | | | | | | |
|--------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------|--|------|---|
| 4695.9 | { 21,276./ 21,289. 21,303./ | 6vwd | { 21,274./ 21,289. 21,304./ | 7vwd | { 21,269./ 21,287. 21,306./ | 6vwd | | | |
| 4689.7 | 21,317. | 0vd | | | | | | | |
| 4684.9 | 21,338. | 0vd | | | | | | | |
| 4681.0 | 21,356. | 0vd | | | | | | | |
| 4673.3 | 21,392. | 6wd | 21,394. | 7wd | 21,395. | 6wd | | | |
| 4663.8 | 21,430. | 0d | 21,435. | 1d | | | | | |
| 4659.9 | 21,453. | 2d | | | | | | | |
| 4657.7 | 21,463. | 8s | 21,463. | 8s | 21,464. | 4d | | | |
| 4647.3 | 21,511. | 0d | 21,513. | 3d | 21,518. | 2vd | | | |
| 4638.8 | 21,551. | 4wd | 21,550. | 3wd | | | | | |
| | { 21,568./ 21,583. 21,597./ | 3vwd | { 21,570./ 21,581. 21,593./ | 2vwd | | | | | |
| 4631.9 | 21,613. | 4dw | 21,615. | 3dw | | | | | |
| 4625.5 | 21,647. | 2wd | too diffuse | | 21,643. | 0vwd | | | |
| 4618.3 | 21,705. | 2dw | 21,705. | 2dw | | | | | |
| 4605.9 | 21,795. | 4dw | | | | | | | |
| 4586.9 | | | 21,799. | 3dw | 21,800. | 3dw | | | |
| 4584.8 | 21,805. | 2d | | | | | | | |
| 4559.3 | 21,927. | 4vwd | { 21,906./ 21,931. 21,957./ | 7vwd | { 21,896./ 21,927. 21,959./ | 2vwd | | | |
| 4470.9 | 22,361. | 0d | | | | | 21,935./ | | |
| 4460.3 | 22,414. | 2wd | | | | | | | |
| 4456.0 | 22,435. | 2d | | | | | | | |
| 4447.7 | 22,477. | 0vd | | | | | | | |
| 4446.6 | 22,483. | 0d | | | | | | | |
| 4431.0 | 22,562. | 1wd | | | | | | | |
| 4424.3 | 22,596. | 0d | | | | | | | |
| 4411.1 | 22,664. | 0d | | | | | | | |
| | | | 23,045. | 0d | 23,043. | 0d | 23,014. 23,035./ 23,071. 23,109./ | 2d | h |
| | | | 23,080. | 4d | 23,079. | 4d | 23,221./ | 6vwd | h |
| 4303.5 | 23,230. | 3s | 23,229. | 3s | 23,229. | 6s | 23,233. 23,246./ 23,290./ | 4d | h |
| | | | | | | | 23,310. 23,331./ | 8vwd | l |
| 4289.3 | 23,306. | 9ws | 23,305. | 10ws | 23,304. | 8sw | | | |
| 4286.5 | 23,332. | 2s | | | | | | | |
| 4281.7 | 23,348. | 4d | 23,346. | 2d | | | | | |
| 4279.8 | 23,359. | 3s | 23,356. | 5s | | | | | l |
| 4278.8 | 23,364. | 3s | 23,368. | 3s | | | | | |
| 4277.7 | 23,371. | 4s | | | | | | | |
| 4269.2 | 23,417. | 0wd | | | | | | | |
| 4264.4 | 23,444. | 0wd | | | | | | | |
| 4257.1 | 23,482. | 0wd | | | | | | | |
| 4244.7 | 23,552. | 0d | | | | | | | |
| 4238.0 | 23,590. | 0d | | | | | | | |
| 4234.4 | 23,609. | 0d | | | | | | | |
| 4228.3 | 23,644. | 5s | 23,645. | 2s | | | | | |
| 4223.5 | 23,670. | 4d | 23,672. | 0d | | | | | |
| | | | 23,684. | 4d | 23,685. | 0d | | | h |
| 4211.4 | 23,738. | 3d | 23,735. | 0d | | | | | |
| 4207.3 | 23,762. | 10vs | 23,761. | 1s | 23,759. | 6d | 23,765. | 3d | l |
| | | | 23,806. | 0d | 23,812. | 0d | | | h |
| 4186.8 | 23,878. | 5d | 23,883. | 0d | 23,885. | 0d | | | l |
| 4181.6 | 23,908. | 1d | | | | | | | |
| 4177.5 | 23,931. | 3s | | | | | | | |
| 4175.5 | 23,943. | 7sw | 23,947. | 1d | 23,946. | 1d | | | |
| 4173.2 | 23,956. | 8s | 23,954. | 0d | | | | | |
| 4169.2 | 23,979. | 2d | | | | | | | |
| 4163.5 | 24,012. | 1d | | | | | | | |
| 4153.0 | 24,072. | 4s | 24,073. | 0d | | | | | |
| 4145.3 | 24,117. | 6d | 24,421. | 0d | 24,126. | 0d | | | |
| 4070.3 | 24,562. | 8vs | 24,562. | 3s | 24,564. | 0d | 24,572. | 0d | |
| 4056.9 | 24,642. | 1s | | | | | | | |
| 4054.7 | 24,656. | 1s | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|--------|---------|------|---------|------|---------|-----|---------|----|---|--|
| 4050.8 | 24,680. | 0s | | | | | | | | |
| 4020.5 | 24,865. | 10s | 24,866. | 7s | 24,862. | 3d | 24,772. | 0d | | |
| 4010.2 | 24,929. | 4s | 24,932. | 0d | | | 24,879. | 2d | | |
| 4007.9 | 24,944. | 9vs | 24,944. | 2s | 24,947. | 1d | | | | |
| 4006.2 | 24,954. | 7s | 24,954. | 1s | | | | | | |
| 4003.8 | 24,969. | 7s | 24,971. | 1d | 24,968. | 1d | 24,966. | 0d | | |
| 4002.3 | 24,979. | 3s | | | | | | | | |
| 4000.6 | 24,989. | 5s | 24,990. | 0d | | | | | | |
| | | | 26,101. | 5s | 26,101. | 3d | 26,114. | 1d | h | |
| 3818.9 | 26,178. | 10vs | 26,178. | 9s | 26,178. | 7s | 26,184. | 3d | l | |
| 3804.7 | 26,276. | 10s | 26,274. | 5s | 26,272. | 3d | 26,272. | 1d | | |
| | | | | | | | | | | |
| 3751.6 | 26,648. | 6vs | 26,648. | 2s | 26,654. | 1d | | | | |
| 3747.4 | 26,678. | 3s | 26,676. | 4s | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 3741.7 | 26,718. | 9vs | 26,717. | 4s | 26,720. | 2d | 26,731. | 0d | | |
| 3739.7 | 26,732. | 1s | | | | | | | | |
| 3736.8 | 26,753. | 0s | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 3624.4 | 27,583. | 1d | 27,587. | 1d | 27,589. | 0d | | | | |
| 3621.9 | 27,602. | 0d | | | | | | | | |
| 3619.3 | 27,622. | 3s | 27,623. | 2d | | | | | | |
| 3614.9 | 27,655. | 5s | 27,655. | 4d | 27,659. | 0d | | | | |
| 3604.8 | 27,733. | 1d | 27,737. | 1d | 27,738. | 3d | | | h | |
| | | | 27,782. | 2d | 27,783. | 3d | | | h | |
| | | | 27,817. | 3d | 27,815. | 5d | | | | |
| | | | 27,944. | | | | | | | |
| 3574.3 | 27,969. | 10vs | 27,973. | 8vwd | | | | | | |
| | | | 27,992. | | | | | | | |
| | | | 28,019. | | | | | | | |
| 3564.7 | 28,045. | 10sw | 28,044. | 8vwd | | | | | l | |
| | | | 28,069. | | | | | | | |
| | | | 29,019. | 4s | 29,024. | 3s | | | | |
| | | | 29,039. | 0s | | | | | | |
| 3438.4 | 29,075. | 3s | 29,074. | 1s | | | | | | |
| 3435.7 | 29,098. | 10vs | 29,099. | 6s | 29,099. | 5wd | | | | |
| | | | 29,326. | 2d | | | | | | |
| | | | 29,348. | 0d | | | | | | |
| 3401.5 | 29,391. | 0dw | 29,401. | 3d | 29,405. | 0d | | | | |

w=wide=15—30cm⁻¹幅 vs=甚だ鮮鋭な線 vw=30cm⁻¹以上 s=鮮鋭 d=朦朧
h=high temperature line vd=甚だ朦朧 l=low temperature line Int=強度(強さを0—
10に分ち, 0 はコンパレータで見分け難いもの, 1 は甚だ弱し, 2—5 は中程の弱さ, 5—
10 は強い吸収, 10 は線又は帯の中心に於いて完全吸収せられるもの)

起して一つの種々の共通の高位の準位に終る吸収線が, スペクトル中に存する時は, 其の二つの低位の間隔に等しい一定の振動数の間隔が全スペクトルに繰返し発見される筈である。第五, 六表に此れを例示した。

かくして Nd⁺⁺⁺ に就いて 77 cm⁻¹ と 260 cm⁻¹ の勢力準位を発見した。勿論スペクトル線の朦朧性によつて正確には決定されない事が多い。

Gorter & de Haas の帯磁率の測定値から, Penney & Schlapp の理論によつて求めた 243 と 834 cm⁻¹ とは一致しない。Gorter の実験を不正なりとし, 今得た分光學の數値, 77, 260 cm⁻¹ から D を求め理論の曲線を書くと, 此の曲線は Hund の曲線に, より近づいており, 従つて前述の此の理論の不合理の 4 つの内 1 つを除く事が出来る。即ち Er の曲線と似て來てゐる。且つ場恒数 D は Penney & Schlapp の計算に於ける値の 1/3 となり Pr の D と近より, 不合理の 1 つを更に除く事になる。又 Gorter & de Haas と異なつた測定値を得た Zernicke & James の帯磁率の値と一致する。従つて若し Gorter の測定値を不正なりとすれば, 分光方法から得た値は Penney & Schlapp の理論と一致する。Cubic Symmetry の電場の假定は正しく,

第 五 表

77 cm⁻¹ 準位

| 78°K | | |
|----------|----------|------|
| l | h | -v |
| 14,737. | -14,658. | 79. |
| 14,700. | -14,622. | 78. |
| 15,901. | -15,825. | 76. |
| 15,928. | -15,853. | 75. |
| 15,956.7 | -15,880. | 76.7 |
| 16,060. | -15,985. | 75. |
| 18,129. | -18,054. | 75. |
| 18,259. | -18,178. | 81. |
| 18,384. | -18,304. | 80. |
| 19,025. | -18,946. | 77. |
| 19,071. | -18,996. | 75. |
| 19,443. | -19,368. | 75. |
| 19,955. | -19,879. | 76. |
| 21,017. | -20,939. | 78. |
| 21,033. | -20,957. | 76. |
| 21,069. | -20,992. | 77. |
| 23,405. | -23,320. | 76. |
| 23,761. | -23,684. | 77. |
| 23,883. | -23,806. | 77. |
| 26,178. | -26,101. | 77. |

第 六 表

260 cm⁻¹ 準位

| 78°K | | Δv |
|-------------|--------------|------|
| 15,661 (RT) | -15,923 (RT) | 262 |
| 15,694 (RT) | -15,960 (RT) | 266 |
| 18,760 | -19,025 | 265 |
| 18,805 | -19,070 (h) | 265 |
| 18,907 | -19,168 | 261 |
| {20,787(e) | -21,033} | s260 |
| {20,756 | -21,017} | |
| {20,824 | -21,091} | s260 |
| {20,875 | | |
| 23,045 | -23,305 | 260 |
| 23,080 | -23,346 | 266 |
| 27,782 | -28,044 | 262 |

s=about, h=20°K, e=169°K, RT=300°K

実験と理論の準位の数が一致してゐる。Sm³⁺ に於いてのみ理論より多くの準位の数を発見せられたのは、Van Vleck や Frank の所説に於ける過剰の準位は格子振動から由來する事を支持する事は出来ない。若しさうとすれば Nd³⁺ に於ても格子振動の準位を発見されなければならないからである。

次には Pr₂(SO₄)₃·8H₂O³⁹⁾ と NdCl₃·6H₂O²⁷⁾ に就いて述べる。Pr に就いては basic multiplet として 0, 110, 235, 500 cm⁻¹ を観測された。Penney & Schlapp の計算 0, 98, 619 & 379 cm⁻¹ と一致しない。然しかかる場合何時も任意の恒数 D の決定法であつて、Nd の D を用ゐると、0, 149, 256, & 576 cm⁻¹ となり、又実験の 500 cm⁻¹ 準位を用ゐて D を求め計算すると 0, 115, 198, 500 cm⁻¹ となつて、今分光法で得た値と可なり良く一致を示すが、尙相違があるのは恐らく次の事實によるものと思はれる。稀土類硫酸鹽は皆 8 分子の結晶水を持つが、La と Ce のみは 9 分子の水を持つ。Ce と Pr は隣る元素であつて、Pr は 8 分子 Ce は 9 分子である。稀土類は原子番號が大となる程其の容積は小となつてゐるのである (Lanthaniden Kontraktion)。で、Pr は 9 分子の水を含み得ないが既に格子は擴大してゐる。此の擴大は理論に於けるより電場の強さを弱め、又歪ませる事になる。potential equation に D (x⁴+y⁴+z⁴) をのみ取つた理論との良き一致は望めない事は當然である。

NdCl₃·6H₂O は 0,62 & 250 cm⁻¹ の準位が発見された。Nd₂(SO₄)₃·8H₂O より各準位が少し低くなつてゐる。此れは前述の Pr₂(SO₄)₃·8H₂O の時と同様であつて、鹽化物は Pr は 7H₂O を持ち、Nd は 6H₂O を持つから、Nd に於いて電場は少し理論より外れて弱くなつてゐるが硫酸鹽の方はそうでないからである。

以上は基底状態附近のエネルギー準位の存在に就いてであつたが、此等の低位にある各準位から如何なる勵起準位に上るか、即ち如何にして光が吸収されるかと云ふ事に就いて以下に述べて見たい。

〔V〕 結晶による光の吸収機構, 勵起状態の性質

三價の稀土類元素イオンの基底状態が $4f^x$ ($x=1, 2, \dots, 14$) である事は, 緒言にて述べた磁氣的の理由や, 又最近 Lang²⁸⁾ が兎事なスペクトル分析によつて Ce^{+++} の基底状態が $4f^2F_{5/2}$ である事を示し, 今日では先づ疑ひの無い物と云へる. 然し勵起準位が如何なる物かに就いては, 二つの假説があつて此れに對する實驗的證明は時により, 何れの假説かに有利であつて, 未だ明かでない.

(1) excitation hypothesis

(2) non-excitation hypothesis

(1)の假説は Spedding 一派の支持する所で, 勵起状態は $4f^{x-1}5d$ 或は $4f^{x-1}5g$ で電子は1個 $5s$ $5p$ の完成殻を越えて高い軌道に上る. (2)の假説は Van Vleck²⁹⁾ の主唱で, Freed,³⁰⁾ Tomaschek³¹⁾ 等が同じ主張をなしてゐる. 此れは勵起準位も $4f^x$ であるが全軌道量子数 L 或はスピン S が異なつてゐる. (個々の l は同一). (1)の轉移は普通の電氣的二重極子輻射であるが, (2)の轉移は ($4f^x \rightarrow 4f^x$) 氣體スペクトルに於ける Laporte の禁制線である. Van Vleck は四重極子輻射³²⁾, 磁氣的二重極子輻射或は結晶電場による電子運動の變形から起る電氣雙極子輻射を考へると, 此の轉移が可能である事を説いてゐる. 先づ excitation-hypothesis を支持する實驗から述べる.

$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ に就いて見るに, 若し Van Vleck の non-excitation hypothesis によると, $4f^2 \sim 4f^2$ 型の轉移で, 勵起状態は基底状態と同一の電子構造であるから結晶場のポテンシャル方程式は兩状態に於いて同一となし得, 且つ勵起状態の数はパウリの原理によつて制限されるから, 即ち $^3H, ^3F, ^3P, ^1I, ^1G, ^1D$, のみが許された項となり, 此等に就いて電場による Splitting Patterns を計算すると, 第七表になる. 基底状態が 3H_4 であるから $^3H_5, ^3H_6$ への轉

第七表

| 項 | 結 晶 | | 外 部 magnetic field |
|---------|-------------|---------------|-----------------------|
| | Cubic field | rhombic field | |
| 3H_4 | 4 | 9 | 9 |
| 3H_5 | 4 | 11 | 11 |
| 3H_6 | 5 | 13 | 13 |
| | 13 | 33 | 33 |
| 3F_4 | 4 | 9 | 9 |
| 3F_3 | 3 | 7 | 7 |
| 3F_2 | 2 | 5 | 5 |
| 3P_2 | 1 | 5 | 5 |
| 3P_1 | 1 | 3 | 3 |
| 3P_0 | 1 | 1 | 1 |
| 1I_6 | 6 | 13 | 13 |
| 1G_4 | 4 | 9 | 9 |
| 1D_2 | 2 | 5 | 5 |
| 1S_0 | 1 | 1 | 1 |
| | 25 | 58 | 58 |

移は極赤外部にありスペクトルに觀測されない. 其の他表の他の準位への轉移もスペクトルに

入つて来ない部分にあり、殊に赤外部にある。 3H_4 からの轉移には選擇率が働く、然し、たとへ皆この轉移が許され且つスペクトルに観測されるとしても、實驗によつて得られた勵起多重項は數百本の線からなる帯をなしており、到底第七表に於ける線の數に合はない。又 Ellis⁽²¹⁾は観測した紫の帯は $^3H_4 \rightarrow ^3P_0, ^3P_1, \text{ \& } ^3P_2$ の轉移、赤の帯は $^3H_4 \rightarrow ^1I_6$ の轉移に相當してゐる事を指摘してゐるが、此れも甚だ不合理である。何んとなれば、P-項は cubic field に於いて分割されない、1 項は唯の 6 本に分割されるのみであるからである。然し観測された異常に過剰の多くの線は格子振動の準位によるものらしい、此等の多くは電子準位と同程度の強さであつて、勵起電子と格子振動の間に強い Coupling が行はれてゐる爲め、互に密に接した數百本の線からなる吸収帯となつたものと見られる。然し Van Vleck の假説を持つてしては I と 3P に於いて強い Coupling を観測し、同じ $4f^3$ である 3H に観測されない事を證明し得ないのである。更に原子番號が高くなると、急に Coupling が小となる事實、即ち Pr の次の Nd では若干の多重項のみが上記の吸収帯を持つており、且つ會合線が甚だ弱い、 S_m では甚だ厚い Conglomerates にのみかかる吸収帯が現れ、Gd では最早観測されなくなる事の説明が出来ない。

然し 5s, 5p の完成殻を越へ電子が飛躍する excitation hypothesis によれば、此の事實は定性的に説明され得る。原子量の小になるにつれて其の状態に於いて含まれてゐる電子雲の比較的大きい部分が外部に出て来る。此の外部では近隣の原子との強い Coupling が可能であるからである。

此の吸収帯の中には、殊に紫側に、約等しい振動數の差を持つた線が観測される。又多重項の紫側に大なり小なり鮮明な線の一群(此れは多分格子振動準位也)が 20° では明かに存するが、溫度を上げると急に消えるものがある。線が消えるのみならず一般の吸収も消失する様に思ふ、此れは初めの S_m の所ででも述べたが、Pr の時は特に此の影響が著しい、 S_m の所で前述せし如く、結晶が振動をなす時此の振動の鋭い量子化が突然消える所に達する様である。然しかかる格子振動の正確な性質は electronic activation の小なる液體水素の溫度で更に多くの測定を爲さなければ解らない。

$NdCl_3 \cdot 6H_2O$ に就いて述べると、勵起多重項は次の 2 つの群に分ち得る。

- (1) 數本の強い線からなるもの、14,700 及び 15,800 cm^{-1} 多重項
- (2) 多數の弱い線を作ふ多數の強い線からなる、17,000; 18,000; 19,000 cm^{-1} 多重項

(2) の弱い線は互にあまり接近せる爲め、厚い Conglomerates に於いては互に連續して多原子分子に於ける帯と似たものになる。此れは多分格子振動の準位が重なつてゐるのである。かかる弱い線を作ふかどうかは多重項の線の強度にはよらない。此の場合も Pr の時と同様に、Van Vleck の $4f^3 \sim 4f^3$ 轉移機構をとると、勵起状態の數と位置が實驗と合はず、過剰の線を観測する。唯 14,600 cm^{-1} 多重項に於いてのみ、6 本の内 5 本の Splitting Pattern は此の假説から可能な $^3K_{15/2}$ 或は $^3L_{15/2, 17/2}$ の状態の若干と良く一致する。第 6 本目は説明が出来ない。且つ此れがスペクトルに於いて最も強い線なのである。

然し $4f^3 \sim 4f^3 5x$ の excitation theory によれば、(2) 群の多重項の説明に都合が良く、電子は 1 個 5s 5p 殻の外にあるのであるから格子振動との容易な Coupling を期待し得るのである。更に外部に電子の存しない基底状態では、かかる Coupling を認め得なかつた事實も、此の假説に有利であるが、Van Vleck⁽²²⁾ の指摘せる如く線の強度分布の説明に不合理な所がある。

化學者によつて興味特に深いかかる勵起状態の研究には更に都合良いのは Gd 鹽である。

何んとなれば, Gd イオンは基底状態 (S) が電場に於いて一重であるからである. 従つて吸収線は直ちに勵起状態の準位を示すのである. 結晶構造や化学組成に於ける變化に伴ふ勵起状態の變化も容易に観測し得る. 然し不幸にして, Gd はスペクトルが紫外部にあり, 主要多重項は 2700 Å にあり, 頂度大低の陰イオンの吸収も此所にある爲め, 此等陰イオンを含む鹽では研究が不可能である. 又かかる場合氣體イオンのスペクトルの数値が特に重要であるが, 現今 Ce^{+++} 以外は此の数値が存しない.

陰根の吸収が 2500 Å より短波長にある次の鹽に就いて研究せられた. (實驗値: 原報参照⁷⁰⁾)

I. $Gd(COOH)_3$, $Gd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Gd(C_2H_3SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

II. $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Gd(C_2H_3COO)_3 \cdot 3H_2O$, $Gd(C_3H_7COO)_3 \cdot 2H_2O$

III. $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$, $Gd(CCl_3COO)_3 \cdot 3H_2O$, $Gd(CCl_3CH_2CH_2COO)_3 \cdot 10H_2O$

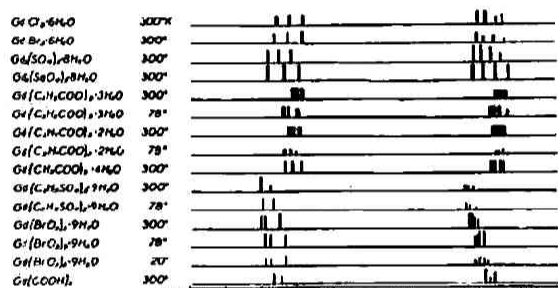
$Gd(iso-C_3H_7COO)_3 \cdot 6H_2O$

観測された物は 9 つの主要多重項と此れに伴ふ多くの弱線から成立つ. 弱線は或時は鮮明, 又或時は朦朧, 或は群をなす時, 或は可なり分離してゐる所があつた. (第十三圖は多重項内の構造を示す).

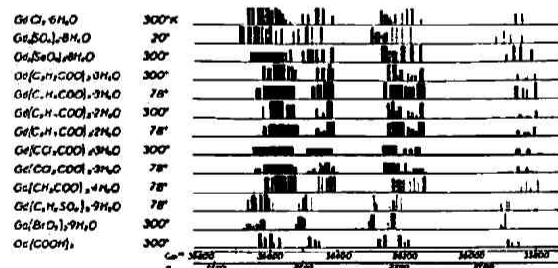
所で Spedding 一派は此の場合も non-excitation hypothesis では種々の不都合を生ずる事を前と同様に論じてゐるが, 要するに Gd^{+++} による雙極子輻射では 3 つの選擇率 $\Delta L=0$, $\Delta S=0$, $\Delta L=\pm 1$ を破る必要がおこるから, 此れは不可能で, 又四極子輻射では實驗の線の強度が出ず更に弱い筈なのである.

一方 excitation hypothesis では Freed, Van Vleck (後述す) 等が反對する所は完成殻の外に出た電子は近隣原子の揺動的攝動を受け, 常に朦朧帯となると云ふのである. 然し Cr 及 Mn 鹽は完成殻の外に電子が存する (3d 電子) が, 鋭い線吸収を観測される⁷⁰⁾ 以上, かかる Van Vleck の反對は承認し難いと Spedding は云つてゐる.

多重項内の各線は結晶電場による氣體 Gd^{+++} のスペクトルの分裂によつて生じた物で, 電子振動に分子間又は格子振動の重合したものが存しない事は次の事から明かである. 若し格子振動が現れてゐるとすれば, Gd^{+++} と結合するイオン又は分子の質量とスペクトルに於ける間隔との間に若干の關係がある筈である. 然し此れは観測されない. 又多重線の間隔が格子の何所のかの振動に相當するとすれば, 振動のエネルギーは數 $10cm^{-1}$ の程度となる. 又異なる多重項の線の間一定の振動差の存在が期待される. 又温度と共に強い強度の變化がある筈であり, 温度上昇と共に段々と高い振動状態からの飛躍に相當する新しい吸収線を認めな



Gd 化合物の 3100 Å 多重項の構造



第十三圖

Gd 化合物の吸収スペクトラの 2700 Å 多重項の構造

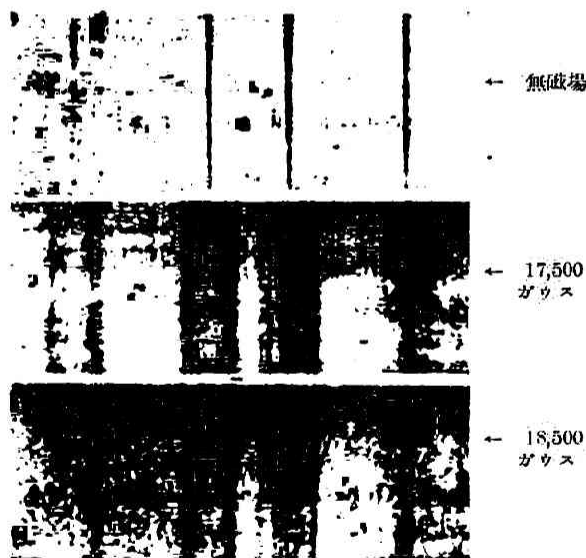
ればならないが、 $20^{\circ}\sim 300^{\circ}$ の間に何れも観測されないのである。

次に線の甚しい朦朧性の事であるが、Gd の有機化合物の最も簡単なもの以外にはうまく説明されない。此の結晶は柔くあるが、然し何時も完全結晶であつて、ガラス質又は半ガラス質は見とめられない。若しガラス質ならば原子排列の不規則性から直ぐ線の朦朧性を考へ得るが、今の様な完全結晶では (Gd-butyrate) アルキール群の何所かの廻轉又は振動の結果として、Gd 原子とアルキールとを連結する Carboxyl 酸素(電場を作る物)が小さい過期的動揺を起す爲め、結晶電場の動揺によるものとせなければならぬ。(此の事は S_m の所でも既に述べたが) 又 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ に於ける水の酸素の動揺より大であつて Gd-propionate, Gd-butyrate ではスペクトルの朦朧性は $20^{\circ}K$ にても尙存してゐるから、アルキール基の動揺は熱エネルギーによつたものとは考へられない。結晶を照す紫外線の1部の吸収によるものらしい。脂肪酸の低級のものでは 2500 \AA 以下に於いて吸収を示す。吸収されたエネルギーは主に炭素原子に電子勵起を起すであらう。然し電子飛躍と共に C-C, C-H, 等の振動が起る事が考へられる。然し Gd $(C_2H_3COO)_3 \cdot 3H_2O$ の完全結晶にて 2700 \AA から 100 \AA 位の幅の光源にて吸収スペクトルを撮つたが尙線は鮮明にはならなかつた。第十三圖は Gd 鹽は陰根が種々變化しても多重項の位置は變化しないが、多重項内の各線の位置、數、性質は可なり變化する事を示してゐる。此れは結晶の對稱の度合に主に關係する。

Spedding は更に固体スペクトルに對するゼーマン効果の研究から³⁷⁾, excitation theory に一

層の實驗的根據を與へてゐる。

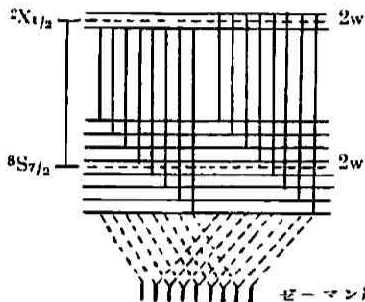
$GdCl_3 \cdot 6H_2O$ に就いて得た結果が第十四圖であつて、18000 ガウス前後の磁場を試料に加えると、多重項の各線は大抵9本に分裂する。又勵起状態のランデの分離項 g は2(又は0)であつた。22500 ガウス位の強磁場になると、パツセン、パツク効果が現れ、線は廣がり、遂に2本になる。又あまり弱磁場に於いても9本にはならないが、かかる場合以外は9本を得た。かかる事は如何にしても non-excitation hypothesis では説明が出来ない。且つ g が2或は0であると云ふ事は、電子のスピンのみが磁場の方向に向く事を意味する



第十四圖
Gd 化合物の横のゼーマン効果

るものであつて、若し勵起状態 $4f^7$ であるならば、各勵起状態は種々の g の値をとる筈である。他方 $4f^65d$ を取るとすれば此の説明が甚良く出来る。 $4f^6$ 電子は互にラッセル、サンダースの coupling を以て結合し、外部の $5d$ 電子は $5s 5p$ の完成殻の遮蔽作用によつて弱く結合される。 $5d$ の軌道は外の電場と強く coupling³⁸⁾ する爲め、此れは磁場の方向をとらない。けれども此の軌道によつて生じた磁氣能率は内部の $4f^6$ の電子の能率と結合をするが、

此の coupling のエネルギーが外部磁場によつて、此の軌道が其の方向を取り得ない程大きいとすると、結局自由に磁場の方向を取り得るのは、外に出た 5d 電子のスピンのみとなる。(此のスピンは 5s 5p の遮蔽の爲め、他の電子との共鳴効果が小さいので甚だ弱く coupling してゐると考へられる) 結局励起準位は磁場の中に於いて、5d 電子に就いて 2 本に分離(間隔 $2w$: w はラルモアの歳差)する事になる。Gd の基底準位は 8 重縮退であるから、磁場の中に於いて 8



第十五圖
理論的ゼーマン模型 (Bethe)

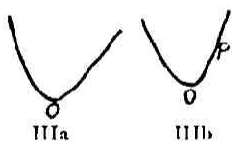
本に分裂する。Bethe の定理によつて、結晶中に於いて、選擇率 $\Delta m = \pm 1, 0$, が破れるから皆この轉移が許されるとして 9 本となつて、頂度實驗によつて得たものと一致する(第十五圖)。かくゼーマン効果の實驗は光の吸收によつて電子が 1 個完成殻の外に励起される事の良き實驗的證明である。

次には Van Vleck の non-excitation hypothesis に就いて述べる。此の假説は 4f 殻の中で電子が軌道及スピンの能率の異なる配置を取る事によつて基底と励起

の兩状態が出来るのである。かかる $4f \rightarrow 4f$ の轉移は氣體スペクトルに於いては、Laporte の法則に依つて禁止せられてゐるのである。固体スペクトルに於いて何故にかかる禁制線が、弱いとは雖、起るか、Van Vleck は次の 3 つの理由を上げてゐる。

- (1) 四極子輻射。
- (2) 磁氣雙極子輻射。
- (3) 結晶電場による電子運動の變形から起る電氣雙極子輻射。

(1), (2) は氣體スペクトルに於いても通常の電氣雙極子輻射が選擇律によつて禁ぜられる場合には見られる事があるが、(3) は結晶に特有である。(3) は皆ての結晶場によつて起らない。電場が對稱の中心を持たない事を必要とする。若し電場が對稱の中心を持つてゐる場合は、其の波動函数が空間の原點に對する鏡像に對して、奇項と偶項とに區別される事が出来、從つてラポルテの法則が成立つからである。又(3)は 2 つの場合に區別されう。即ち結晶電場が此



IIIa: 原子核の平衡位置
○に關してポテンシャル曲線が非對稱
IIIb: ○點に於いて對稱なれども振動によつて核が p にある時非對稱

第十六圖

れを形成する原子核の振動の平衡の位置に於いてでさへ、對稱の中心を持たぬ場合と、振動によつて平衡より他の位置に移つた時、對稱の中心を失ふ場合の 2 つである。(第十六圖)。今問題の稀土類鹽類がどの程度に對稱の中心を持つてゐるか云ふに、X 線の研究によつても酸素原子(電場を作るもの)や H の如き軽い元素の配置は解らない。Zachariasen²⁹⁾ が $S_{m2}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ に就いて X 線によつて得た S_{m1} の配置を見ると、 $S_{m1}-S_{m2}$ 力場による結晶場は對稱の中心を持たない事が解る。 S_{m1} 原子は水分子が介在してゐる爲、可なり互に大なる距離にあり、此れはあまり問題ではないので、今の場合更に近くの酸素原子

の電場が重要であつて此れは今迄述べた理論にては Cubic Symmetry を持つてゐると假定せられてゐる。かくて結晶電場の非對稱性は遠く離れた原子に由來する物で、從屬的の重要性のものである事が解る。

今若し excitation theory によつて電子が 1 個完成殻の遮蔽の外に出るとすれば、此處では強い近隣原子間力の揺動的振動を受けるから、鮮鋭な吸收線は期待する事を得ず、朦朧な帯を觀測する筈である。スペクトル中に觀測された鮮鋭な線は此れによつては説明できないと云ふの

が Van Vleck の反対理由である。

Ce や Yb は $4f^1$ 及 $4f^{13}$ であるから、軌道準位の L は 1 つの値より持たない。Van Vleck の轉移を起す爲めには少くとも 2 つの L の値を必要とするから、此等に於いてはかかる轉移は起らない筈で、鮮鋭な線は観測されない筈である。實際の實驗結果⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾も可なり低温迄も鮮鋭なる線を認めず、唯強い朦朧帯が紫外部に發見され、Freed は $5d$ への勵起によるものとしてゐる。氣體原子では禁制線は多く観測されない、然し固体の場合は原子の密度が著しく増大 (百萬倍) する爲め、選擇律の少しの破壊も認め得べき輻射をなす事が考へられる。實際 Becquerel,⁽⁴²⁾ Tomaschek,⁽⁴³⁾ Gorter⁽⁴⁴⁾ の Pr^{+++} , Nd^{+++} に於ける測定によると、線の強さは通常氣體にて見る變極輻射に對して期待する百萬分の一の強さをもつてゐるのである。又 Pr^{+++} と Nd^{+++} に於いて可視部に於ける鮮鋭な線は廻轉分散に於ける共鳴中心として全く示さない事は、其の強さが殊の外弱い事を示す物である。⁽⁴⁵⁾ 他方 Spedding 一派が稱する Cr や Fe 鹽に於ける鮮鋭なる線は $3d^3 \rightarrow 3d^3$ の轉移によつて鮮鋭となつた物で、Spedding の云う如き高い軌道への勵起を起す時は振動と電子運動の Coupling はスペクトルをもつと複雑にする筈であると Van Vleck は云つてゐる。此れは二原子分子の電子帯に於けると同様である。

二量子状態間の轉移の確率 (スペクトル線の強度) は量子力學に依つて計算する事が可能である。⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾ 此れによると電氣變極子輻射の確率は次の式によつて與へられる、

$$\sigma = 64\pi^4 e^2 \nu^3 q^2 / 3hc^3 \dots\dots\dots (1)$$

ν : 輻射振動数 q : 轉移に對するマトリックス振幅

(1) を計算する爲めには量子力學的マトリックス振幅の自乗 q^2 を知らなければならない。

q^2 は軌道半径の自乗 r^2 の平均値の大きさの程度で次の式によつて與へられる、

$$r^2 = \iiint \psi^2 r^2 dv \dots\dots\dots (2)$$

(2) を計算する爲めに ψ を知らなければならない。此れに對して有效電荷 Ze の水素類似原子に對する $4f$ 波動函数を使用する、

$$\psi = Ar^3 e^{-Zr/a_0} \dots\dots\dots (3)$$

a_0 は通常の $a_0 = h^2/4\pi^2 e^2 m$ であつては Ce^{+++} の $4f$ に就いてのみ知られてゐる⁽³⁸⁾ $Z=6.6$ である。(2)式は計算して

$$r = (360 a_0^3 / Z^3)^{1/2} = 1.53 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1}$$

可視光線をとつて $\nu = 20,000 \text{cm}^{-1}$ とおくと

$$\sigma = 1.3 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \dots\dots\dots (4)$$

Van Vleck は更に禁制轉移の確率の概算を行つてゐる。先づ四極子輻射の確率は

$$\sigma = 32\pi^6 \nu^5 Q^2 / 5hc^5 \dots\dots\dots (5)$$

Q は四極子の振幅であつて、單位から云ふと、軌道半径の自乗の平均値と比較できる程度であるが、數値は $4f \rightarrow 4f$ 轉移に對して Q^2 は (2) 式の r^2 より相當小であつて、時には $r^2/100$ より小となる時さへある。然し今定性的な計算に於いては、 $Q^2 = r^2/10$ とおき、 $\nu = 20,000 \text{cm}^{-1}$ とすると、

$$\sigma_1 \sim 4 \text{sec}^{-1} \dots\dots\dots (I)$$

次に磁氣變極子輻射の確率は次の式に依つて與へられる、

$$\sigma_{11} = 64\pi^4 \nu^3 M^2 / 3hc^3 \dots\dots\dots (II)$$

M は問題の二状態を連ねる磁氣能率のマトリックス要素である。スピン軌道の相互作用を考

へて M を求めて、 Π を計算すると、

$$\sigma_{II} \sim 2 \text{ sec}^{-1}$$

第三には結晶電場による変形による電気雙極輻射の確率である。對稱の中心を持たない結晶電場が波動函数に偶函数と奇函数の區別を失はしめる時、禁制線に對する此の轉移確率 σ_{III} が存在する様になる。結晶中のイオンの波動函数は次の如く遊離イオンの波動函数 ϕ_i の和として表す事が出来るとする。

$$\psi = \phi_0^g + \sum_i a_i \phi_i^g + \sum_i b_i \phi_i^u$$

g と u は ラポルテの對稱の偶と奇項とを示してゐる。 Σ は夫々皆ての偶數と奇數の状態に就いて和を求める事を意味する(此れは合して波動函数の完全なる正規直交系 (Complete orthogonal set) をなす)。簡單の爲めに、今偶數の電子があると假定して、それ故に $4f^x$ 状態の非攝動函数 ϕ_0 は偶函数である。(1)式中のマトリックス振幅 q の大きさの程度は

$$\int \psi' x \psi'' dv = \sum_i \{ \int \phi_0^g x b_i^u \phi_i^u dv + \int b_i^u \phi_i^u x \phi_0^g dv \} \sim b_i \int \phi_0^g x \phi_i^u dv \sim b_i r$$

此所で偶項と奇項とを連ねる許された轉移に對するマトリックス振幅は(2)式によつて定義される r と同程度の大きさであると云ふ事實を使用してゐる。攝動理論を應用して

$$b_i = V_{hem}/h\nu^1$$

V_{hem} は對稱の中心を含まない部分、即ち電場の hemihedral part のマトリックス要素である。結局轉移確率は

$$\sigma_{III} \sim (64\pi^2 e^2 \nu^1 r^2 / 3hc^3) (V_{hem}/h\nu^1)^2 \sim \sigma_{allowed} (V_{hem}/h\nu^1)^2 \dots (III)$$

ν^1 は ν とは勿論異なり、此れはラポルテの對稱の勵起状態から $4f^x$ を隔離する振動數の間隔であつて、 $\nu^1 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 位である。

既に述べた平衡の位置に於いても對稱を持たざる場合 (III_a) と、振動によつて非對稱の位置を取る場合 (III_b) に就いて、 V_{hem} を概算して、夫々の確率を求めると、

$$\sigma_{III_a} \sim 1 \text{ sec}^{-1}$$

$$\sigma_{III_b} \sim 1/10 \text{ sec}^{-1}.$$

此等の確率を實驗と比較して見るに、Pr や Nd 就いて Tomashek 等が得た轉移確率は 10 から 100 sec^{-1} の程度であり、上の理論 I, II, III の何れにも大體一致してゐる。理論的計算は遊離の稀土類イオンの波動函数のより正確な知識と、結晶電場によつて外部軌道の變形の狀態に就いて、更に明かになつて來なければ上述より正確な計算は不可能である。以上の計算によつて解る事は観測されたスペクトル線は I, II, III_a, III_b の皆の原因によつて起つてゐる可能性がある。従つてスペクトル線は外觀複雑になつて來る譯である。I, II, III の各原因によつて生ずる吸収線を區別し得るならば、甚だ興味があるが、現今の所不可能である。又禁制線は普通の雙極子轉移にくらべてはるか弱いものである事が解る。

Tomashek⁴⁰⁾ は稀土類鹽類の磷光スペクトルを検して又 non-excitation hypothesis を支持してゐる。又氏は固体スペクトル線の分類を行つてゐるが未だ不完全である。

以上の如く Van Vleck の $4f \rightarrow 4f$ 轉移假説にも可なり實驗的支持があり、excitation hypothesis と non-excitation hypothesis は何れも眞理であつて、時により何れかの機構によつて起り又兩者は同一スペクトル中に同時に起る事もあると考へられる。

[VI] 過剰なるエネルギー準位の神秘

稀土類鹽類のエネルギー準位は多く結晶電場によるスタルク準位を考へる時説明し得る事は既に述べた。然し時々スタルク準位によつても説明し與はざる準位が存する事も既に述べた。最も有名なものは S_m であつて、0, 160, 188, 225, (245) cm^{-1} の四つ或は五つの準位が発見されたが、理論の要求は三つである。又 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では 0, 37, 53, 79 cm^{-1} , $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ には 0, 21, 41 cm^{-1} を発見した。前者は基底状態が S であつて、理論的には此れは電場によつて認め得べく分裂し得ないのである。後者も基底状態は 7F_0 であつて、 $J=0$ の状態は一つの準位より存し得ない筈であるか、かる過剰なる準位の存在の可能な説明として、Van Vleck は3つの場合を考へてゐる。

(1) 或種の組合せの過ちからおこる虚偽の準位に過ぎない。

(2) 基底状態のスタルク準位と同じエネルギーを持つた勵起状態が存する時、Spedding は此れを electronic isomer と名づけ、 S_m では 6H の $J > \frac{5}{2}$ のもの、 E_m では 7D の $J > 0$ の状態をとる。

(3) 過剰準位は格子振動による。但し此れは純粹に振動準位である事を意味しない、振動と電子運動の間の或る相互作用がおこり、振動準位はスタルク準位の性質を作り、兩者の區別が失はれてしまふ。

(1) に就いては分光方法と勢力準位の分析法に於いて不完全な所があるかもしれないからである。(2) は Spedding が支持してゐるが(前述せり)、Miss Frank の S_m^{+++} 及 E_m^{+++} の帶磁率(結晶電場を考量)の計算に於いて⁴¹、かかる低いエネルギーの電子異性體の存在を假定せずして良く實驗を説明し得てゐるのである。然し比熱測定から求めた準位は過剰の準位を認めなければならぬ事に、Ahlberg & Freed の實驗ではなつた。然し此の實驗では純粹な電子運動のみの準位が出てゐるかどうかは疑問であると Van Vleck は云つてゐる。 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と S_m ; $(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の格子振動が嚴密に等しくはないであらう。従つて比熱測定の結果から電子異性體の存在を直ちに立證されない。(又比熱の僅かの差は正確には測定する事が甚だ困難である。従つて實驗誤差もあるかも知れない)。Van Vleck は S_m の過剰準位はスタルク準位と振動準位が甚だ接近して存する場合共鳴効果を生じ、此の兩準位が性質が等しくなる爲め、分光測定には準位の數が倍加されて現れるのであると云つてゐる。即ち振動準位が加はつてゐるのである。

(3) に於いては振動と電子運動の Coupling が假定される。前述の確率の計算に於ける III₁ による吸収線がありとすれば、此の事は是認せられる。此の場合は觀測せられる振動數は $\nu_s \pm \omega$ となる。此所に ω は格子振動の振動數では ν_s は此の振動を無視した場合の振動數である。かかる場合、振動の補正をなす事が出来ない限り、振動準位を結晶の電子準位と誤認をする。但し III₁ は吸収線の強度の主要原因でないかも知れないが、然し此の型の或る輻射が起り他の物と混じて、見かけ上過剰の準位をあたへる事が考へられるのである。

G. J. Kynch⁴² は Penney & Schlapp の理論を更に擴張して、第四次及び第六次の或は此れら2つの結合せる Cubic Symmetry の電場によつて稀土類イオンの種々の J -準位の Splitting 模型を理論的に算出して作り、實驗によつて得られたものと比較してゐる。此の進歩した理論によつても實驗によつて得たエネルギー準位の位置及數は十分説明出来ない。又電子運動とイオ

ンの振動の coupling と電子異性体の存在の假定による過剰の準位によつて複雑にされる事が認められた。又 Kynch の理論は6個の同一原子(酸素)によつてイオンが囲まれた Cubic Symmetry の電場が存在する結晶に就いて應用し得るもので、硫酸鹽の様なそうでない場合には満足な實驗事實の説明は出来ない。

(以上の所論に於いては皆て、比熱、分光、磁氣測定の實驗的方法及び試料の調製法に就いて一切述べなかつた。然し此れ等は決して容易な方法ではないので、此等に就いては原報を参照せられたし。)

[VII] 結 論

固体のスペクトルは氣體スペクトルに較べて著しく複雑である。Van Vleck も云へる如く、未だ皆が謎の状態にある。結晶のエネルギー準位を導出するには比熱、磁氣、及び分光測定の方法が行り、何れも有用なる事が解つた。結晶電場のエネルギー準位に対する影響と、格子振動の此れに対する關與、及び電子異性体の存在等が考へられた。結晶電場に就いては量子力學によつて理論的計算が行はれたが、格子振動の關與に就いては未だ計算されてゐない。結晶による光の吸收機構から勵起状態の性質が研究せられたが未だ定説に達してゐない。かかる研究に於いて、常に問題になるのは4f 群の電子の舉動であつて、化學に關與する電子の研究であるから化學者にとつて極めて興味のある問題である。接觸觸媒作用の機構も此の電子の研究から明かになるものとする。最近此の種研究論文も二三現れて來た。又氣體原子スペクトルでは教へて呉れない原子間力或は結晶力に就いて教へてくれるのである。更にスタルク準位を實驗的に決定し、これから結晶電場のポテンシャル方程式を作り、結晶中の各原子の配置を知る事が出来る。かかる場合X線の研究に依つて知り得ない酸素水素の様な軽い原子の空間的配置を知る事が出来るのである。(13. 11. 30)

文 獻

- 1) E. Rabinowitsch, *Z. Elektro. Chem.*, **39**, 702 (1933).
- 2) Freed & Spedding, *Nature*, **123**, 525 (1929). *Phys. Rev.*, **34**, 945 (1929).
- 3) Hund, *Z. Physik*, **33**, 855 (1926).
- 4) J. E. Ahlberg & Freed, *Phys. Rev.*, **39**, 540 (1932). *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 431 (1935).
- 5) A. Einstein, *Ann. Physik*, **34**, 170 (1911).
- 6) Ahlberg & Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 437 (1935).
- 7) Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4808, (1930). Hicks & Mitchell, *ibid*, **48**, 1520 (1926).
- 8) A. Frank, *Phys. Rev.*, **39**, 127 (1932).
- 9) Spedding & Bear, *Phys. Rev.*, **46**, 975 (1934).
- 10) Ahlberg & Freed, *J. Chem. Phys.*, **Phys.**, **5**, 532 (1937).
- 11) Spedding, *Phys., Rev.*, **50**, 574 (1936). Spedding, Hamlin & Nutting, *J. Chem. Phys.*, **5**, 192 (1937).
- 12) Kramers, *Proc. Amst. Acad.*, **32**, 1176 (1929). Bethe, *Z. Physik*, **60**, 218 (1930).
- 13) W. Klemm, *Magnetochemie*, 104 (1936).
- 14) *ibid*, 107 (1936).
- 15) J-値の表: Bacher & Goudsmit, *atomic energy state* (1932).
- 16) Van Vleck, *Phys. Rev.*, **31**, 587 (1928), E. C. Stoner, *Magnetism & Matter* (1934).
- 17) Freed, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2702 (1930).
- 18) Spedding, *ibid*, **54**, 2593 (1932).
- 19) E. C. Stoner, *Magnetism & Matter* 292 (1934).
- 20) Penney & Schlapp, *Phys. Rev.*, **41**, 194 (1932).
- 21) Bethe, *Ann. Phys.*, **3**, 196, (1929). Van Vleck, *Theory of Electric & magnetic susceptibilities*, (1932).
- 22) Spedding & Bear, *Phys. Rev.*, **42**, 58 (1932).
- 23) Spedding, *Phys. Rev.*, **50**, 574 (1936).
- 24) *loc. cit.*, Spedding & Bear (1934).
- 25) Spedding, Hamlin, & Nutting, *J. Chem. Phys.*, **5**, 191 (1937).
- 26) Spedding, Howe & Keller, *J. Chem. Phys.*, **5**, 416 (1937).
- 27) Spedding & Hamlin, *J. Chem. Phys.*, **5**, 429 (1937.)

- 28) Lang, *Phys. Rev.*, **49**, 552 (1936).
- 29) J. H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.*, **41**, 67 (1937).
- 30) Freed, *Phys. Rev.*, **38**, 2122 (1931). 及び 46).
- 31) Tomaschek *Nature*, **130**, 740 (1932).
- 32) Ellis, *Phys. Rev.*, **49**, 875 (1936).
- 33) Van Vleck, *loc. cit.* (1937).
- 34) Nutting & Spedding, *J. Chem. Phys.*, **41**, 33 (1937).
- 35) J. Gielessen, *Ann. Phys.*, **22**, 537 (1935).
- 36) 量子物理学講座: 原子スペクトル (昭和十三年) 178, 36.
- 37) F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, **1**, 144 (1933).
- 38) Bethe, *loc. cit.*
- 39) Zachariasen, *J. Chem. Phys., Phys.*, **3**, 197 (1935).
- 40) Tomaschek, *Physik Z.*, **33**, 878 (1932).
- 41) Gorter, *ibid.*, **34**, 238 (1933).
- 42) Becquerel, *Phys. Z.*, **8**, 929 (1907); **9**, 94 (1908).
- 43) Roberts, Wallace & Pierce, *Phil. Mag.*, **17**, 934 (1934).
- 44) 杉浦: (共立社講座, 電子物理学 昭和十二年).
- 45) Heitler: *The Quantum theory of Radiation* (1936).
Kramers: *Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung* (1938).
- 46) Freed, & Mesirov, *J. Chem. Phys.*, **5**, 22 (1937).
- 47) A. Frank, *Phys. Rev.*, **39**, 119 (1932); **48**, 765 (1935).
- 48) G. J. Kynch, *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 1402 (1937).